



TITLE:

Development of Highly Efficient Synthetic Reactions Catalyzed by Transition Metals(Digest_要約)

AUTHOR(S):

Morimoto, Masao

CITATION:

Morimoto, Masao. Development of Highly Efficient Synthetic Reactions Catalyzed by Transition Metals. 京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18300>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（ 工学 ）	氏名	森本 将央
論文題目	Development of Highly Efficient Synthetic Reactions Catalyzed by Transition Metals (遷移金属触媒を用いる高効率な合成反応の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、1， 2， 3－ベンゾトリアジノンやイソシアナートを用いた含窒素複素環化合物の合成、脂肪族末端アルケンを用いた1－アルケニルボロン酸エステルの合成、およびクロロアミンを用いたアミノ酸エステルの合成について述べており、序章と全5章の本章からなっている。まず序章で本論文の背景および成果の要旨について述べた後に、本章で実際の研究結果を論じている。</p> <p>第1章から第3章は、1， 2， 3－ベンゾトリアジノンやイソシアナートから発生させた含窒素メタラサイクル中間体を用いた含窒素複素環化合物の合成法の開発について記述している。含窒素複素環化合物は多くの医薬品や天然物、機能性材料を構成する重要な化合物群であるため、その新たな合成手法の開拓はそれらの分野に遠大な影響をおよぼすと考えられる。また近年、環境問題の観点から従来にも増して副生成物を伴わない原子効率に優れた反応の開発が求められている。申請者は、遷移金属錯体を1， 2， 3－ベンゾトリアジノンやイソシアナートに作用させると含窒素メタラサイクル中間体が発生することに着目して、有害な化合物を副生しない環境に配慮した合成法を開発することに成功した。</p> <p>第1章ではパラジウム触媒による1， 2， 3－ベンゾトリアジノンの脱窒素を伴うイソシアニドの挿入反応について論じている。パラジウム（0）触媒の存在下でベンゾトリアジノンにイソシアニドを作用させると、イミノイソインドロン誘導体が良好な収率で得られる。この反応はパラジウム（0）に対するベンゾトリアジノンのN－N結合の酸化的付加に始まり、脱窒素を伴う5員環含窒素パラダサイクルの形成、イソシアニドの挿入、最後に還元的脱離を経て進行するものと考えられる。本反応では、脱窒素過程を経て形成される含窒素パラダサイクルにイソシアニドが直接挿入するため、窒素以外の化合物を副生しないことを特徴とする。</p> <p>第2章ではニッケル触媒による2分子のイソシアナートと1分子のアレンの不斉[2＋2＋2]付加環化反応について論じている。ニッケル（0）触媒の存在下でイソシアナートにアレンを作用させると、5－メチレンジヒドロウラシル誘導体が高位置選択的かつ高エナンチオ選択的に得られる。この反応は、それぞれ1分子のイソシアナートとアレンのニッケル（0）上での酸化的環化反応による5員環含窒素ニッケラサイクルの形成、もう1分子のイソシアナートの挿入、続く窒素－ニッケル結合の開裂によるπアリルニッケル中間体の生成を経て進行するものと考えられる。</p> <p>第3章では、1， 3－ジエンを用いる[2＋2＋2]付加環化反応で6－ビニルジヒドロウラシル誘導体を得る反応について論じている。アレンの場合と同様に、それぞれ1分子のイソシアナートと1， 3－ジエンの酸化的環化反応により形成される5員環含</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	森本 将央
<p>窒素ニッケラサイクルを経て本反応が進行するものと考えられる。様々なイソシアナート類が市販品として入手可能であるが、第2章で述べられている反応と第3章で述べられている反応によってイソシアナート類から医薬品などに幅広く含まれるジヒドロウラシル誘導体を簡便に、かつ完全な原子効率で合成することが可能になった。</p> <p>第4章ではロジウム触媒による末端アルケンの脱水素ボリル化反応について論じている。生成する1-アルケニルボロン酸エステルは、アルデヒドやハロゲンなどへの官能基変換や、クロスカップリング反応による炭素-炭素結合生成など、様々な分子変換に応用することのできる有用な合成素子である。従来、1-アルケニルボロン酸エステルは、アルケニルリチウム反応剤やアルケニルハロゲン化物、末端アルキンから合成できることが知られているが、それらをより入手容易な出発原料から合成する手法の開発が望まれていた。申請者は、ロジウム（I）触媒およびノルボルネンの存在下で脂肪族末端アルケンにピナコールボランを作用させると、脱水素ボリル化反応が進行し1-アルケニルボロン酸エステルが得られることを見出した。ノルボルネンの非存在下で同様の反応を行ったところ、1-アルケニルボロン酸エステルが全く得られなかったことから、ノルボルネンは水素補足剤として作用するだけではなく、脱水素ボリル化反応の機構に直接的に関与しているものと考えられる。さらに本反応終了後に、同じフラスコ内で連続してアルデヒドの不斉アリル化反応や酸化反応を行うことで、極めて入手容易な脂肪族末端アルケンから付加価値の高いホモアリルアルコールやアルデヒドを合成することが可能になった。</p> <p>第5章では銅触媒によるクロロアミンを用いたシリルケテンアセタールのαアミノ化反応について論じている。クロロアミンは求電子的な性質を持つアミノ化剤である。例えば、求核剤としてマロン酸エステル由来のリチウムエノレートを作用させることでα位をアミノ化することが出来る。しかし、カルボン酸エステル由来のリチウムエノレートをを用いることはできなかった。申請者は、フェニル酢酸エステルから調製したシリルケテンアセタールに銅触媒の存在下でクロロアミンを室温で作用させると、エステルのα位のアミノ化が可能になり、対応するアミノ酸エステル誘導体が見出された。また、ジアルキルアミンとクロロスクシンイミドから出発して、一つのフラスコ内でα-アミノ酸エステルを合成することも実証している。この手法により、単離に危険の伴うクロロアミンも安全な形でアミノ化反応に使用することが可能になった。</p>			